



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 00 508 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:  
**C 23 C 4/06**  
C 23 C 4/10

②1 Aktenzeichen: 102 00 508.7  
②2 Anmeldetag: 9. 1. 2002  
④3 Offenlegungstag: 11. 7. 2002

DE 102 00 508 A 1

③0 Unionspriorität:  
757891 10. 01. 2001 US  
⑦1 Anmelder:  
Dana Corp., Toledo, Ohio, US  
⑦4 Vertreter:  
Berendt und Kollegen, 81667 München

⑦2 Erfinder:  
Stong, Thomas C., Kent City, Mich., US; Einberger,  
Peter J., Muskegon, Mich., US; Smith, Thomas J.,  
Muskegon, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verschleißfester Überzug zum Schutz einer Oberfläche

⑤7 Es wird ein verschleißfester Überzug zum Schutz von Oberflächen angegeben, welche Gleitkontaktverhältnissen ausgesetzt sind. Der verschleißfeste Überzug wird durch Aufbringen mittels hoher Geschwindigkeit von Sauerstoff-Brennstoff (HVOF) eines pulverförmigen Gemisches der Überzugskomponenten aufgebracht. Das pulverförmige Gemisch umfaßt eine Nickel-Chrom-Legierung, Chromcarbid und Molybdän. Der angegebene Überzug kann als eine Lagerfläche an Kolbenringen, Zylinderlaufbüchsen und anderen Komponenten einer Arbeitszylinderanordnung einer Brennkraftmaschine eingesetzt werden.

DE 102 00 508 A 1

- [0001] Die Erfindung befaßt sich mit Materialien und Methoden zum Schutz von Oberflächen, welche Reibungskräften, Wärme und Korrosion ausgesetzt sind, und insbesondere befaßt sich die Erfindung mit verschleißfesten Überzügen, welche auf Kolbenringen und Zylinderlaufbüchsen von Brennkraftmaschinen aufgebracht werden können.
- [0002] Eine Arbeitszylinderanordnung einer Brennkraftmaschine weist im allgemeinen einen Hubkolben auf, welcher in einem Zylinderraum eines Brennkraftmaschinenblocks angeordnet ist. Das Ende des Zylinderraums ist geschlossen, während ein anderes Ende des Zylinderraums offen ist. Das geschlossene Ende des Zylinderraums hat einen oberen Abschnitt oder einen Kopfabschnitt des Kolbens und bildet eine Brennkammer. Das offene Ende des Zylinderraums gestattet eine oszillatorische hin- und hergehende Bewegung einer Verbindungsstange, welche einen unteren Abschnitt des Kolbens mit einer Pleuellwelle verbindet, welche teilweise in einen Ölsumpf getaucht ist. Die Pleuellwelle wandelt die Linearbewegung des Kolbens resultierend aus der Verbrennung des Brennstoffs in der Brennkammer in eine Drehbewegung um.
- [0003] Die Arbeitszylinderanordnung umfaßt in typischer Weise einen oder mehrere Kolbenringe und eine zylindrische Hülse oder eine Zylinderlaufbüchse, welche in dem Brennkraftmaschinenblock angeordnet ist und die Seitenwände des Zylinderraums bildet. Die Kolbenringe sind in Ausnehmungen (Nuten) angeordnet, welche in den Seitenwänden des Kolbens ausgebildet sind, welche sich von dem Kolben zu einem Ringraum nach außen erstrecken, welcher durch die Pleuellwand und die Zylinderlaufbüchse begrenzt ist. Während der Bewegung des Kolbens in dem Zylinderraum liegen die Kolbenringe gegen die Zylinderlaufbüchse an. Die Kolbenringe haben zwei Hauptfunktionen. Erstens verhindern sie einen Gasstromaustritt aus der Brennkammer in den Ölsumpf zu dem Ringraum zwischen dem Kolben und der Zylinderlaufbüchse. Als zweites halten sie den Ölstrom von dem Ölsumpf in die Brennkammer möglichst klein.
- [0004] Um die Haltbarkeit, die Verschleißfestigkeit und die Festigkeit zu verbessern, sind die Kolbenringe und in einigen Anwendungsfällen die Zylinderlaufbüchse mit relativ harten Materialien, wie einer harten Chromplattierung oder Plattierungen aus Legierungen, welche Chromcarbid enthalten, beschichtet bzw. überzogen. Obgleich derartige Überzüge mit beträchtlichem Erfolg eingesetzt worden sind, haben sie sich als nicht ausreichend bei neu entwickelten Brennkraftmaschinentechnologien erwiesen, welche Dieselmotoren umfassen, bei denen eine Abgasrückführung (EGR) zum Einsatz kommt.
- [0005] Die Erfindung stellt Überzüge bereit, welche eine verbesserte Verschleißfestigkeit und Festigkeit haben, welche bei Kolbenringen und Zylinderlaufbüchsen bei Brennkraftmaschinen heutzutage gefordert werden.
- [0006] Gemäß einem Aspekt nach der Erfindung wird ein verschleißfester Überzug zum Schutz einer Oberfläche bereitgestellt, welche einem Gleitkontakt mit einer anderen Fläche ausgesetzt ist, wie dies beispielsweise bei einer Arbeitszylinderanordnung einer Brennkraftmaschine der Fall ist. Der verschleißfeste Überzug wird durch Auftragen eines Pulvers mit hoher Geschwindigkeit unter Einsatz von Sauerstoff-Brennstoff aufgebracht, wobei das Pulver ein Gemisch aus etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung, etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid und etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän aufweist.
- [0007] Gemäß einem weiteren Aspekt nach der Erfindung wird ein Kolbenring bereitgestellt, welcher einen ringförmigen Körper aufweist, welcher einen äußeren radialen Umfang hat, welcher mittels eines verschleißfesten Überzugs geschützt ist. Der verschleißfeste Überzug wird durch Aufsprühen eines Pulvers bei hoher Geschwindigkeit mittels Sauerstoff und Brennstoff aufgebracht, wobei das Pulver ein Gemisch aus etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung, etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid und etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän aufweist.
- [0008] Gemäß einem dritten Aspekt nach der Erfindung wird ein Verfahren zum Schutz von Oberflächen angegeben, welche in Gleitkontakt sind. Das Verfahren umfaßt das Aufbringen eines verschleißfesten Überzugs auf einer oder beiden Flächen mittels Aufbringen eines Pulvers bei hoher Geschwindigkeit unter Einsatz von Sauerstoff und Brennstoff. Das Pulver weist ein Gemisch aus etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung, etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid und etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän auf.
- [0009] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung. Darin zeigt:
- [0010] Fig. 1 eine Teilschnittansicht eines Kolbenrings mit einem verschleißfesten Überzug;
- [0011] Fig. 2 eine Mikroaufnahme eines Querschnitts einer Sprühbeschichtung, aufgebracht mittels hoher Geschwindigkeit von Sauerstoff sowie Brennstoff (HVOF), welche im Beispiel 1 angegeben ist, unter Einsatz von rückgestreuten Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung;
- [0012] Fig. 3 eine Mikroaufnahme eines Querschnitts eines Überzugs nach Beispiel 2, aufgebracht mittels eines Plasmaspritzbrenners und erfaßt mittels rückgestreuten Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung; und
- [0013] Fig. 4 eine Mikroaufnahme eines Querschnitts eines Überzugs nach Beispiel 3, aufgebracht mittels eines Plasmaspritzbrenners und aufgenommen mittels rückgestreuten Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung.
- [0014] Fig. 1 zeigt eine Querschnittsansicht eines Teils einer Arbeitszylinderanordnung 10 einer Brennkraftmaschine. Die Arbeitszylinderanordnung 10 umfaßt einen Pleuell 12, welcher in einem Zylinderraum 14 eine lineare Bewegung ausführen kann, welcher von einer Pleuellwand 16 einer Zylinderlaufbüchse 18 oder einer zylindrischen Hülse gebildet wird. Die Zylinderlaufbüchse 18 ist in einer zylindrischen Bohrung 20 angeordnet, welche in einem Brennkraftmaschinenblock 22 ausgebildet ist. Die Arbeitszylinderanordnung 10 umfaßt eine Brennkammer 24, welche durch einen oberen Abschnitt 26 der Zylinderlaufbüchse 18 und von einem oberen Abschnitt oder einem Kopf 28 des Pleuels 12 gebildet wird. Während des Betriebs der Brennkraftmaschine wird bei der Verbrennung des Brennstoffs in der Brennkammer 28 ein Gasdruck erzeugt, welcher gegen den Kopf 28 des Pleuels 12 drückt und den Pleuell 12 in Richtung nach unten treibt.
- [0015] Zusätzlich zu dem Kopf 28 umfaßt der Pleuell 12 erste Nuten 30, zweite Nuten 32 und dritte Nuten 34, welche in einer Pleuellwand 36 des Pleuels 12 ausgebildet sind. Jede der Nuten 30, 32, 34 ist derart bemessen, daß sie jeweils einen ersten Pleuellkompressionsring 38 und einen zweiten Pleuellkompressionsring 40 und eine Pleuellringanordnung 42

aufnehmen können. Die Örlinganordnung 42 umfaßt ein Paar von Querstücken 44, 46 und eine sinusförmige Andrückfeder 48, welche die Querstücke 44, 46 von der Seitenwand 36 des Kolbens 12 in Richtung nach außen drückt. Die Andrückfeder 48 umfaßt einen Ablaufschlitz 50 (in gebrochenen Linien dargestellt), welcher Öl von der Innenwand 16 der Zylinderlaufbüchse 18 zu einem Ölsumpf über eine Leitung (nicht gezeigt) in dem Kolben 12 ableitet. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, trennen erste vorspringende Teile 52, zweite vorspringende Teile 54 und dritte vorspringende Teile 56 die jeweiligen Nuten 30, 32, 34 voneinander und dienen zur Festlegung der Kolbenringe 38, 40 und der Örlinganordnung 42 in den zugeordneten Nuten 30, 32, 34. Der Kolben 12 umfaßt auch einen unteren Rand 58, welcher die Querbewegung des Kolbens 12 während des Brennzyklusses reduziert.

[0016] Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, kontaktieren die ersten Kolbenringe 38 und die zweiten Kolbenringe 40 sowie die Querstücke 44, 46 der Örlinganordnung 42 die innere Wand 16 der Zylinderlaufbüchse 18. Die Ringe 38, 40 und die Querstücke 44, 46 wirken als Gleitdichtungen, welche verhindern, daß Fluid über einen Ringbereich 60, welcher von der Seitenwand 36 des Kolbens 12 an der Innenwand 16 der Zylinderlaufbüchse 18 gebildet wird, strömt. Somit vermindern der erste Kolbenring 38 und in gewissem Maße der zweite Kolbenring 40 und die Örlinganordnung 42 mit den Querstücken 44, 46 den Gasstrom von der Brennkammer 24 zu dem Ölsumpfbereich der Brennkraftmaschine. In ähnlicher Weise unterstützen die Querstücke 44, 46 der Örlinganordnung 42 und der zweite Kolbenring 40 (und in geringem Maße der erste Kolbenring 38), daß verhindert wird, daß Öl im Sumpf zu der Brennkammer 24 austritt.

[0017] Bei der in Fig. 1 gezeigten bevorzugten Ausführungsform ist ein Überzug 62 auf einem radialen Umfang 64 des ersten Kolbenrings 38 angeordnet, um die Haltbarkeit, die Verschleißfestigkeit und die Freßfestigkeit des ersten Kolbenrings 38 in der Zylinderlaufbüchse 18 zu verbessern. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, umfaßt der radiale Umfang 64 des ersten Kolbenrings 38 eine radiale Ausnehmung 66, welche die Adhäsion des Überzugs an dem ersten Kolbenring 38 verbessert. Der Überzug 62 kann auch auf die anderen Flächen der Arbeitszylinderanordnung 10 aufgebracht werden, welche Reibkräften (Lagerkräften), Wärme oder Korrosion ausgesetzt sind. Diese Oberflächen können ohne Beschränkung die Innenwand 16 der Zylinderlaufbüchse 18 und die radialen Umfangsflächen 68, 70, 72 des zweiten Kolbenrings 40 und der Querstücke 44, 46 der Örlinganordnung 42 umfassen.

[0018] Der Überzug 62 weist eine Legierung aus einem oder mehrere Basismetallen, einem harten keramischen Material und Molybdän auf. Das Basismetall dient als ein Bindemittel für das harte keramische Material. Geeignete Basismetalle umfassen Nickel, Chrom und vorzugsweise Gemische aus Nickel und Chrom. Ein zweckmäßiges Basismetall ist eine Nickel-Chrom-Legierung, welche etwa 40 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% Nickel enthält. Das Basismetall macht etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% des Überzugs 62 und insbesondere etwa 18 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% des Überzugs 62 aus. Eine bevorzugte Ausgestaltungsform des Überzugs 62 umfaßt etwa 28 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung, welche etwa 50 Gew.-% Nickel enthält.

[0019] Das harte keramische Material, welches dem Überzug eine Verschleißfestigkeit verleiht, sollte im allgemeinen in Feststoffform bei dem Aufbringen des Überzugs 62 vorliegen. Beispiele von harten keramischen Materialien umfassen Chromcarbid, Vanadiumcarbid und Wolframcarbid. Insbesondere hat sich Chromcarbid als zweckmäßig erwiesen. Die harten keramischen Materialien sind als fein verteilte Pulver erhältlich, welche Abmessungen in einem Bereich von 200 µm bis weniger als etwa 45 µm haben. Zweckmäßigerweise umfaßt Chromcarbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , und insbesondere ist ein Gemisch aus  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  vorteilhaft. Das harte keramische Material macht im allgemeinen etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% des Überzugs 62 und insbesondere etwa 35 Gew.-% bis etwa 53 Gew.-% des Überzugs 62 aus. Wenn der Chromcarbid-Gehalt kleiner als etwa 25 Gew.-% ist, ist die Abriebbeständigkeit oder die Verschleißfestigkeit eines Überzugs 62 nicht mehr für Anwendungen von Arbeitszylindern adäquat, und wenn der Chromcarbid-Gehalt größer als etwa 64 Gew.-% ist, ist der Überzug 62 zu spröde. Ein besonders zweckmäßiger Überzug 62 weist etwa 42 Gew.-% Chromcarbid auf, welches etwa 50 Gew.-%  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und etwa 50 Gew.-%  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  umfaßt.

[0020] Obgleich das Basismetall und die harte keramische Komponente des Überzugs 62 in trockenem Zustand gemischt sein können, werden die Komponenten vor dem Aufbringen zweckmäßigerweise vorlegiert. Geeignete Legierungstechniken umfassen die Flüssigzerstäubung und die Gaszerstäubung, wobei Teilchen erzeugt werden, welche im wesentlichen gleichmäßige Konzentrationen aus Basismetall und der harten keramischen Komponente haben. Ein vorlegiertes Gemisch aus Chromcarbid und Nickelchrom, welches man durch Zerstäubung erhalten hat, ist unter der Warenbezeichnung CRC-291 von Praxair Inc. erhältlich. Das vorlegierte Gemisch weist etwa 60 Gew.-% Chromcarbid, vorzugsweise  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  und etwa 40 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung auf. Der Chromcarbid-Anteil des Gemisches enthält etwa gleiche Mengen (gewichtsbezogen) von  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , und die Nickel-Chrom-Legierung enthält etwa in gleichen Mengen (gewichtsbezogen) Nickel und Chrom. Das vorlegierte Gemisch hat eine maximale Teilchengröße von weniger als etwa 53 µm. Zur Beschreibung der Flüssigzerstäubung sei auf US-A-5.863,618 hingewiesen, welche durch diese Bezugnahme vollinhaltlich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört und die Bezeichnung trägt "Verfahren zum Herstellen eines zerstäubenden Pulvers aus Chromcarbid-Nickel-Chrom".

[0021] Zusätzlich zu dem Basismetall und der harten keramischen Komponente umfaßt der Überzug 62 auch Molybdän, welches dem Überzug eine Freßfestigkeit verleiht. Das Fressen bezieht sich in diesem Zusammenhang auf eine Verbindungsbildung oder ein Verkeilen, was auftreten kann, wenn zwei Flächen, wie die Kolbenringe 38, 40 und die Zylinderlaufbüchse 18, in Gleitkontakt miteinander sind. In extremen Fällen des Fressens kann die intensive Wärme, welche durch die Reibung erzeugt wird, dazu führen, daß die beiden Oberflächen miteinander verschweißt werden. Die Molybdän-Komponente des Überzugs 62 kann einige Gewichts-% Verunreinigungen, wie Metalloxide, enthalten und sie hat im allgemeinen eine Teilchengröße von etwa 105 µm bis weniger als etwa 45 µm. Bei der Anwendung auf einen Arbeitszylinder sollte Molybdän zwischen etwa 15 Gew.-% und 50 Gew.-% des Überzugs 62 ausmachen, wobei sich bei Molybdängehalten von weniger als etwa 15 Gew.-% ein Überzug ergibt, welcher hinsichtlich der Freßfestigkeit nicht adäquat ist, und bei Molybdängehalten von größer als etwa 40 Gew.-% man Überzüge 62 erhält, welche eine nicht adäquate Verschleißfestigkeit haben. Ein zweckmäßiger und geeigneter Überzug 62 weist etwa 30 Gew.-% Molybdän auf.

[0022] Vor dem Aufbringen werden die Pulver, welche zur Ausbildung des Überzugs 62 dienen – das Basismetall, die harte keramische Komponente und das Molybdän – im trockenen Zustand unter Einsatz eines V-Kegelmischgeräts, einer Kugelmühle oder dergleichen gemischt. Nach der Vermischung werden die Bestandteile des Überzugs 62 auf den ersten

- Kolbenring 38, die Zylinderlaufbüchse 18 oder andere Tragflächen des Arbeitszylinders 10 unter Einsatz eines Wärmesprühverfahrens aufgebracht. Geeignete Wärmesprühverfahren umfassen das Aufsprühen mittels eines Plasmabrenners, das Kanonenauftragsverfahren und vorzugsweise das Auftragen mittels hoher Geschwindigkeit und Sauerstoff-Brennstoff (HVOF). Bei dem HVOF-Aufbringen wird im allgemeinen ein Sauerstoff/Brennstoff-Gasgemisch verbrannt, der erhaltene Gasstrom wird durch eine Düse beschleunigt und der Überzugs 62 mit seinen Bestandteilen wird mit einer hohen Geschwindigkeit (Ultraschall) in Form eines Gasstroms aufgespritzt. Der Gasstrom erwärmt die Bestandteile des Überzugs 62 nahe bis zu deren Schmelzpunkt, und treibt die Bestandteile des Überzugs 62 gegen die Beschichtungsfläche. Das Aufsprühen mittels eines Plasmabrenners ist eine ähnliche Methode, bei der aber elektrische Energie eingesetzt wird, um ein Hochtemperaturplasma zu erzeugen, welches die Bestandteile des Überzugs 62 mitreißt. Zur Erläuterung der verschiedenen Thermosprühtechniken einschließlich des Aufbringens mittels Kanonenauftrags sei auf US-A-5,906,896 hingewiesen, welche durch die Bezugnahme vollinhaltlich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört und den Titel trägt "Drehdichtungsteil, welches mittels einer härtbaren Nickel-Basislegierung und Chromcarbid-Zusatz beschichtet ist".
- [0023] Zur effizienten Beschichtung eines radialen Umfangs eines Kolbenrings ist eine Gruppe von Kolbenringen auf einem Dorn angeordnet, welcher eine steuerbare Drehgeschwindigkeit hat. Eine Thermosprühdüse, welche die Bestandteile des Überzugs 62 gegen den Außenumfang des jeweiligen Ringes treibt, ist auf einem translatorisch bewegbaren Schlitten angeordnet, mittels welchem die Position der Düse relativ zur Gruppe von Kolbenringen gesteuert werden kann. Vor dem Überziehen wird mittels des translatorisch bewegbaren Schlittens der Sprühabstand von der Thermosprühdüsen spitze zu der Gruppe von Kolbenringen eingestellt. Zum Überziehen der Ringe dreht der Dorn die Kolbenringe mit einer gewünschten Winkelgeschwindigkeit, während zugleich mittels des translatorisch bewegbaren Schlittens die Düse zwischen den Enden der Gruppe von Kolbenringen längs der Dornachse mit einer gewünschten Geschwindigkeit verfahren wird. Bei einer gegebenen Pulverzufuhr rate kann man die Überzugsdicke durch Einstellen der Winkelgeschwindigkeit des Dorns und der translatorischen Geschwindigkeit der Düse einstellen. Insbesondere kann man die Überzugsdicke durch Verändern der Anzahl von Düsen einstellen, welche sich translatorisch längs des Dorns bewegen. Im Anschluß an das Aufbringen des Überzugs 62 werden die Ringe der Gruppe von Kolbenringen getrennt und mittels Schleifen endbearbeitet.

## BEISPIELE

- [0024] Die nachstehenden Beispiele dienen zu Erläuterungszwecke und haben keinerlei beschränkenden Charakter, und insbesondere werden hierdurch bevorzugte Ausführungsformen nach der Erfindung näher erläutert. Die Beispiele zeigen, daß die angegebenen Überzüge eine beträchtlich verbesserte Verschleißfestigkeit beim Testen von Brennkraftmaschinen im Vergleich zu entsprechenden anderen Überzügen haben. Zusätzlich zeigen die Beispiele, daß unter Einsatz des Aufbringens mittels HVOF die angegebenen Überzüge zu nennenswerten und überraschenden Verbesserungen hinsichtlich der Verschleißfestigkeit beim Testen von Brennkraftmaschinen führen.

## Beispiel 1

- [0025] Ein vorlegiertes Pulver, welches 60 Gew.-% Chromcarbid, hauptsächlich in Form von  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , und 40 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung enthält, wurde mit Molybdänpulver im trockenen Zustand vermischt, um ein Pulvergemisch aufzubereiten, welches 30 Gew.-% Molybdän hat. Das vorlegierte Pulver wurde von Praxair Inc. beschafft. Der Chromcarbid-Anteil des Gemisches enthielt (gewichtsbezogen) etwa gleiche Mengen an  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , und die Nickel-Chrom-Legierung enthielt etwa gleiche Mengen (gewichtsbezogen) an Nickel und Chrom. Das vorlegierte Gemisch hat eine maximale Teilchengröße von weniger als etwa 53  $\mu\text{m}$ . Das Molybdän-Pulver, welches von CSM Inc. beschafft wurde, enthielt weniger als 1,5 Gew.-% Verunreinigungen, und hatte eine maximale Teilchengröße von weniger als etwa 105  $\mu\text{m}$ .
- [0026] Das Pulvergemisch, welches 42 Gew.-% Chromcarbid, 28 Gew.-% Nickel-Chrom und 30 Gew.-% Molybdän enthielt, wurde auf den radialen Umfang einer Gruppe von Kolbenringen unter Einsatz einer Thermosprühanlage von Praxair/Tafa JP 5000 HP/HVOF (mittels Hochdruck/hoher Geschwindigkeit von Sauerstoff und Brennstoff) aufgebracht. Die Betriebsparameter für die HVOF-Anlage sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

# DE 102 00 508 A 1

Tabelle 1 HVOF Betriebsparameter

Parameter	Eingestellte Werte oder Meßwerte	
Sauerstoffdurchflußmenge	1750-1850 scfh (49.560 - 52.392 l/h)	5
Brennstoffdurchflußmenge	5,5-6,5 gallons/hour (16,46 - 19,46 kg/h)	10
Trärgasdruck	48-52 psi (3,26 bis 3,53 bar)	
Trärgasstrom	23-27 scfh (651,36 bis 764,64 l/h)	
Pulveraufgaberate	78-82 Gramm/min	15
Oberflächengeschwindigkeit <sup>1</sup>	1200 inches/Minute Minimum (30.480 mm/min. Minimum)	
Behälterlänge	8 inches (203,20 mm)	20
Abstandsgröße	14-16 inches (355,6 bis 406,4 mm)	

Anmerkungen: (1) Kolbenringumfang mal Dorndrehgeschwindigkeit

[0027] Fig. 2 ist eine Mikroaufnahme eines Querschnitts eines HVOF-Sprühüberzugs 62' unter Ausnutzung von rückgestreuten Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung. In Fig. 2 entsprechen die größten schwach grauen Bereiche 90 der Molybdän-Komponente, die kleineren schwach grauen Bereiche 92 der Nickel-Chrom-Komponente, und die dunkel-grauen Bereiche 94 Chromcarbid. Schwarze Bereiche 96 steilen die Porosität dar.

## Beispiel 2

[0028] Zu Vergleichszwecken wurde ein Überzugspulver nach Beispiel 1 zubereitet, aber auf die radiale Umfangsfläche der Kolbenringe unter Einsatz eines Aufsprühens mittels eines Plasmabrenners an Stelle des Aufbringens mittels HVOF aufgebracht. Fig. 3 ist eine Mikroaufnahme eines Querschnitts des mittels eines Plasmabrenners aufgetragenen Sprühüberzugs 62", erhalten durch rückgestrahlte Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung. In Fig. 3 entsprechen die hellen Bereiche 110 der Molybdän-Komponente, die grauen Bereiche 112 den Chromcarbid/Nickel-Chromkomponenten, die länglichen schwarzen Bereiche 114 den Oxiden, und die oval-förmigen schwarzen Bereiche 116 geben die Porosität wieder.

## Beispiel 3

[0029] Zu Vergleichszwecken wurde ein Überzugspulver, welches 72 Gew.-% Chrom, 10 Gew.-% Kohlenstoff, 10 Gew.-% Nickel, 6 Gew.-% Molybdän und 0,6 Gew.-% Bor enthält, in trockener Form gemischt und auf die radiale Umfangsfläche der Kolbenringe unter Einsatz des Aufsprühens mittels eines Plasmabrenners aufgebracht. Fig. 4 ist eine Mikroaufnahme eines Querschnitts des mittels eines Plasmabrenners aufgetragenen Sprühüberzugs 130, erhalten durch rückgestreute Elektronen mit einer 500fachen Vergrößerung. In Fig. 4 entsprechen die hellen Bereiche 132 der Nickellegierung, die dunkleren Bereiche 134 Chromcarbid und die schwarzen Bereiche 136 geben die Porosität wieder.

## Beispiel 4

[0030] Zu Vergleichszwecken wurde ein Überzugspulver, welches 65 Gew.-% Molybdän, 27 Gew.-% Nickel-Chrom-Legierung und 8 Gew.-% Chromcarbid enthält, in trockener Form gemischt und auf die radiale Umfangsfläche von Kolbenringen unter Einsatz eines Aufsprühens mittels eines Plasmabrenners aufgebracht. Die Verschleißfestigkeit der Kolbenringe wurde entsprechend der nachstehenden Beschreibung aufgrund von Brennkraftmaschinentests ermittelt.

## Beispiel 5

[0031] Zu Vergleichszwecken wurde der radiale Umfang der Kolbenringe mit einem Überzug mit einer Sulfathartchrom-Plattierung unter Einsatz einer Elektroniederschlagstechnik aufgebracht, welche in US-A-4,039,399 beschrieben ist, welche durch diese Bezugnahme vollinhaltlich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört. Dieses amerikanische Patent trägt den Titel "Verfahren zum Herstellen einer Lagerfläche". Die Verschleißfestigkeit der Kolbenringe wurde nach der nachstehenden Beschreibung an Hand von Brennkraftmaschinentests ermittelt.

## Beispiel 6

[0032] Die Kolbenringüberzüge nach den Beispielen 1 und 3 wurden mit einer Mack E7 Lastkraftwagen-Diesel-Brennkraftmaschine mit einem Hubraum von 12,0 Liter unter Einsatz einer beschleunigten Verschleißtestmethode ge-

# DE 102 00 508 A 1

maß ASTM D6483-99 untersucht. Die Kolben wurden in die Brennkraftmaschine eingebaut, welche gemäß dieser Testmethode 500 Stunden betrieben wurde. In der Tabelle 2 sind die Änderungen des Kolbenringdurchmessers und der Zylinderlaufbuchse im Anschluß an den Test aufgelistet. Kleinere Werte in der Tabelle 2 stellen eine bessere Verschleißfestigkeit dar.

## Beispiel 7

[0033] Die Kolbenringüberzüge in Beispiel 1 und Beispiel 3 wurden mittels einer Mack E7 Lastkraftwagen-Diesel-Brennkraftmaschine mit einem Hubraum von 12,0 Liter unter Einsatz einer beschleunigten Verschleißtestmethode ähnlich jener Methode nach Beispiel 5 untersucht, aber zusätzlich erfolgte eine Abgasrückführung. Die Kolben wurden in die Brennkraftmaschine eingebaut, welche 300 Stunden lang betrieben wurde. In der Tabelle 2 sind die Änderungen des Kolbenringdurchmessers und der Zylinderlaufbuchse im Anschluß an den Test angegeben.

## Beispiel 8

[0034] Die Kolbenringüberzüge nach dem Beispiel 1, dem Beispiel 3 und dem Beispiel 5 wurden mittels einer Detroit Diesel Serie 60 einer Lastkraftwagen-Diesel-Brennkraftmaschine mit einem Hubraum von 12,7 Litern unter Einsatz eines Lastwagen-Simulationszyklusses untersucht. Die Kolben wurden in die Brennkraftmaschine eingebaut, welche 400 Stunden lang betrieben wurden. In der Tabelle 2 sind die Änderungen des Kolbenringdurchmessers und der Zylinderlaufbuchse im Anschluß an den Test angegeben.

## Beispiel 9

[0035] Die Kolbenringüberzüge nach dem Beispiel 1 und dem Beispiel 4 wurden mit einer Lastkraftwagen-Diesel-Brennkraftmaschine International mit einem Hubraum von 7,3 Liter unter Einsatz einer beschleunigten Verschleißtestmethode, nämlich der Methode nach Beispiel 5, untersucht, aber zusätzlich erfolgte eine Abgasrückführung. Die Kolben wurden in die Brennkraftmaschine eingebaut, welche 240 Stunden lang betrieben wurde. In der Tabelle 2 sind die Änderungen des Kolbenringdurchmessers und der Zylinderlaufbuchse im Anschluß an den Test aufgeführt.

Tabelle 2

Dieselmotoren-Verschleißtestergebnisse

Brennkraft-test	Überzug	Ring <sup>1</sup> ( $\mu\text{m}$ )	Zylinderlaufbuchse <sup>1</sup> ( $\mu\text{m}$ )
Beispiel 6	Beispiel 1	3,0	5,0
Beispiel 6	Beispiel 3	6,0	32,0
Beispiel 7	Beispiel 1	7,6	1,7
Beispiel 7	Beispiel 3	11,4	31,2
Beispiel 8	Beispiel 1	6,3	11,6
Beispiel 8	Beispiel 3	9,1	40,6
Beispiel 8	Beispiel 5	10,9	11,7
Beispiel 9	Beispiel 1	9,4	11,2
Beispiel 9	Beispiel 2	12,2	31,3
Beispiel 9	Beispiel 3	11,1	20,8
Beispiel 9	Beispiel 4	24,0	21,9

Bemerkungen: (1) Mittelwert von vier oder acht Messungen um den Ring oder den Laufbüchsenumfang

[0036] Die vorstehenden Ausführungen dienen lediglich zur Illustrationszwecken und nicht zur Beschränkung. Es sind zahlreiche Abänderungen und Modifikationen möglich, die der Fachmann im Bedarfsfall treffen wird, ohne den Erfindungsgedanken zu verlassen.

1. Verschleißfester Überzug zum Schutz einer Oberfläche, wobei der verschleißfeste Überzug mittels eines Auftrags mit hoher Geschwindigkeit und Sauerstoff-Brennstoff eines Pulvers aufgebracht wird, und wobei das Pulver eine Mischung aus folgendem aufweist: 5  
 etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän.
2. Verschleißfester Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 10  
 etwa 18 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung; und  
 etwa 35 Gew.-% bis etwa 53 Gew.-% Chromcarbid.
3. Verschleißfester Überzug nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 15  
 etwa 28 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 42 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 30 Gew.-% Molybdän.
4. Verschleißfester Überzug nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine vorlegierte Mischung aus einer Nickel-Chrom-Legierung und Chromcarbid aufweist.
5. Verschleißfester Überzug nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromcarbid-Komponente des Pulvers  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aufweist. 20
6. Kolbenring, welcher einen ringförmigen Körper mit einem äußeren radialen Umfang aufweist, wobei der äußere radiale Umfang einen verschleißfesten Überzug hat, welcher mittels Ablagerung eines Pulvers mit hoher Geschwindigkeit und Sauerstoff-Brennstoff aufgebracht ist, und das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 25  
 etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän.
7. Kolbenring nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 30  
 etwa 18 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung; und  
 etwa 35 Gew.-% bis etwa 53 Gew.-% Chromcarbid.
8. Kolbenring nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 35  
 etwa 28 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 42 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 30 Gew.-% Molybdän.
9. Kolbenring nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine vorlegierte Mischung aus einer Nickel-Chrom-Legierung und Chromcarbid aufweist.
10. Kolbenring nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromcarbid-Komponente des Pulvers  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aufweist.
11. Verfahren zum Schützen einer Oberfläche, welches folgendes aufweist: 40  
 Aufbringen eines verschleißfesten Überzugs auf die Oberfläche mittels Aufsprühen eines Pulvers mit hoher Geschwindigkeit und Sauerstoff-Brennstoff, wobei das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist:  
 etwa 13 Gew.-% bis etwa 43 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 25 Gew.-% bis etwa 64 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% Molybdän. 45
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 50  
 etwa 18 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung; und  
 etwa 35 Gew.-% bis etwa 53 Gew.-% Chromcarbid.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Gemisch aus folgendem aufweist: 55  
 etwa 28 Gew.-% einer Nickel-Chrom-Legierung;  
 etwa 42 Gew.-% Chromcarbid; und  
 etwa 30 Gew.-% Molybdän.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine vorlegierte Mischung aus einer Nickel-Chrom-Legierung und Chromcarbid aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromcarbid-Komponente des Pulvers  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aufweist.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

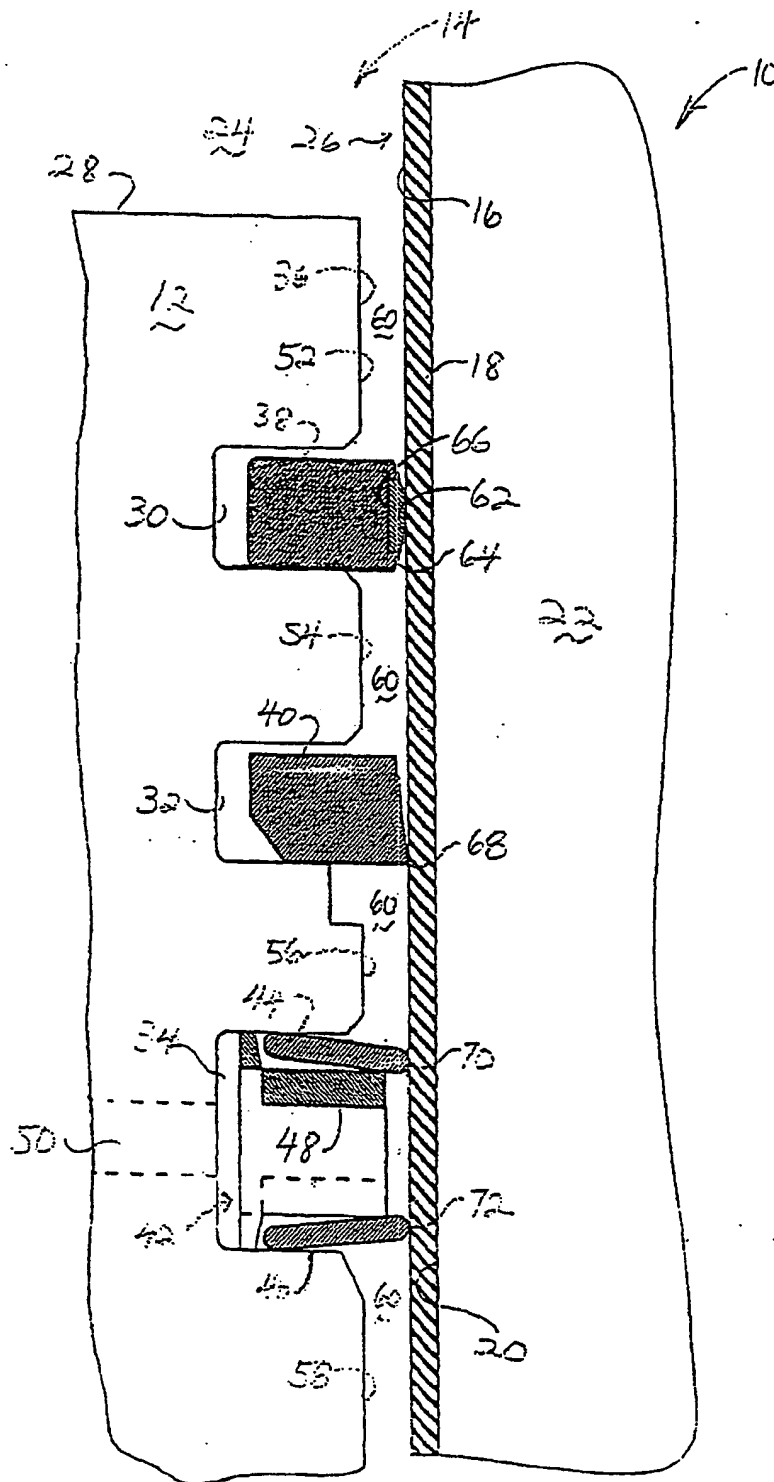


FIG. 1



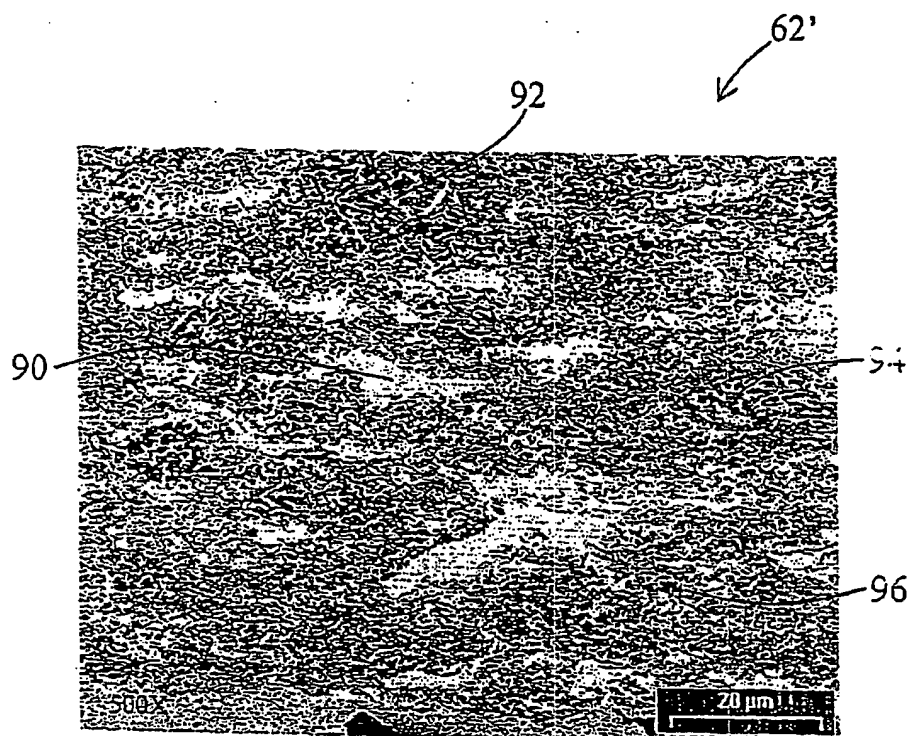


FIG. 2

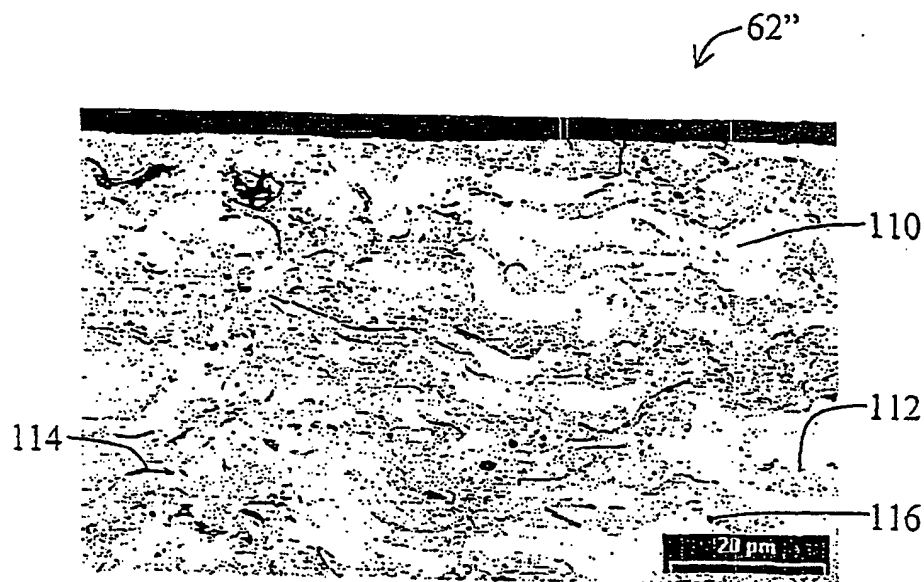


FIG. 3

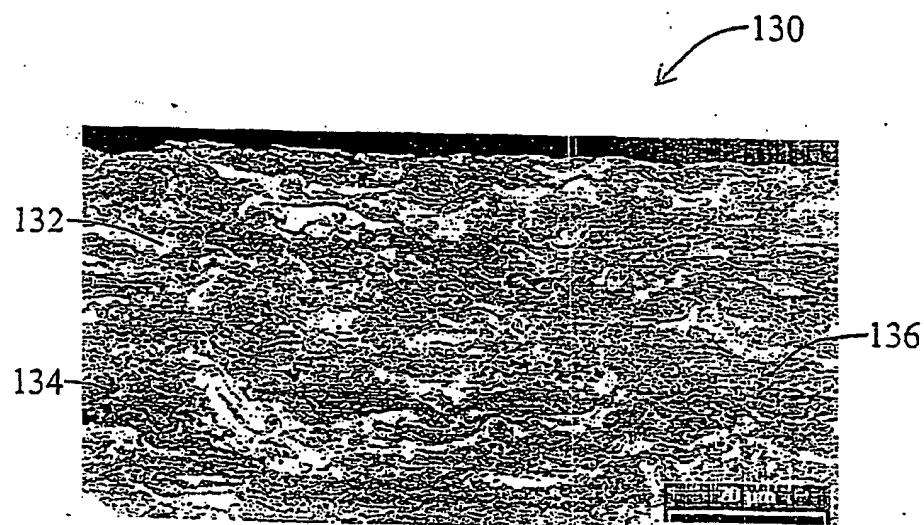


FIG. 4